



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-298316

(43)Date of publication of application : 18.11.1997

(51)Int.Cl.

H01L 35/08

H01L 35/16

H01L 35/32

H01L 35/34

(21)Application number : 08-113383

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD

(22)Date of filing : 08.05.1996

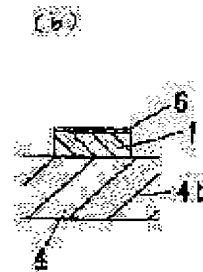
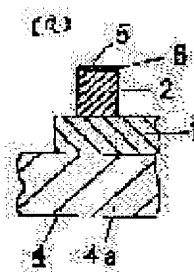
(72)Inventor : MAKINO ATSUSHI
YAMADA SHUGO
SOMA MAKOTO

(54) JUNCTION OF THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a good junction method of a thermoelectric conversion element substrate having little generation of voids inside a solar junction layer by removing stains and an oxide film on the surface of a thermoelectric element.

SOLUTION: In this junction method, a substrate 4a, wherein a p-type thermoelectric conversion element 2 is formed on a copper plate 1, and a substrate 4b, wherein an n-type thermoelectric conversion element 2 is formed, are joined together. In this case, after the surface 5 of the thermoelectric conversion element 2 is subjected to ion sputtering in argon under reduced pressure, this thermoelectric conversion element and the copper plate 1 corresponding to this thermoelectric conversion element 2 are soldered together. Therefore, since argon ions perform cleaning so as to remove stains and an oxide film on the surface 5 of the thermoelectric conversion element 2 thus reducing generation of voids.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-298316

(43) 公開日 平成9年(1997)11月18日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L	35/08		H 0 1 L 35/08	
	35/16		35/16	
	35/32		35/32	A
	35/34		35/34	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-113383

(22) 出願日 平成8年(1996)5月8日

(71) 出願人 000005832

松下電工株式会社

大阪府門真市大字門真1048番地

(72) 発明者 牧野 篤

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72) 発明者 山田 周吾

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72) 発明者 相馬 誠

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

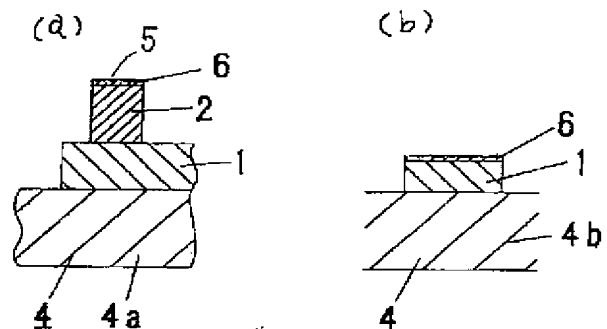
(74) 代理人 弁理士 佐藤 成示 (外1名)

(54) 【発明の名称】 熱電変換素子基板の接合方法

(57) 【要約】

【課題】 熱電変換素子2を構成する合金は表面に汚れが付着したり、酸化膜を形成し易い。このためはんだ接合層中にボイドが発生し易い。目的ははんだ接合層中にボイドが少なく、良好な熱電変換素子基板の接合方法を提供する。

【解決手段】 銅板1にp型の熱電変換素子2が形成された基板4aと、銅板1にn型の熱電変換素子2が形成された基板4bとを接合する方法であって、上記熱電変換素子2の表面5を減圧アルゴン中でイオンスパッタリングを施した後に、この熱電変換素子2と、この熱電変換素子2に対応する銅板1とをはんだ接合する。これにより、アルゴンイオンでクリーニングされ、熱電変換素子2の表面5の汚れや酸化膜を除去するため、ボイドの発生が少なくなる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 銅板に p 型の熱電変換素子が形成された基板と、銅板に n 型の熱電変換素子が形成された基板とを接合する方法であって、上記熱電変換素子の表面を減圧アルゴン中でイオンスパッタリングを施した後に、この熱電変換素子と、この熱電変換素子に対応する銅板とをはんだ接合することを特徴とする熱電変換素子基板の接合方法。

【請求項 2】 減圧下で、上記イオンスパッタリングを施した熱電変換素子の表面にはんだ箔を置き、加熱溶融した後に、この熱電変換素子と銅板とをはんだ接合することを特徴とする請求項 1 記載の熱電変換素子基板の接合方法。

【請求項 3】 大気下で、上記イオンスパッタリングを施した熱電変換素子の表面にはんだ箔を置き、加熱溶融した熱電変換素子上のはんだにアルコールを滴下した後に、この熱電変換素子と銅板とをはんだ接合することを特徴とする請求項 1 記載の熱電変換素子基板の接合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱電変換モジュールを作製するため、p 型と n 型の熱電変換素子が形成された基板を接続する熱電変換素子基板の接合方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】熱電変換モジュールは、2 枚の基板の間に、p 型の熱電変換素子と n 型の熱電変換素子とを金属電極を介し交互に電気的直列に接続し、直流電圧を印加することで上記基板に発熱または吸熱を生じさせるものであり、熱電発電及び熱電冷却における種々の分野に利用されている。上記 p 型および n 型の熱電変換素子を形成した基板は、これら p 型と n 型の熱電変換素子が交互に接続されるように、はんだにより接合される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記 p 型および n 型の熱電変換素子の材料は、主成分の構成元素として、ビスマス (Bi)、テルル (Te)、セレン (Se)、またはアンチモン (Sb) 元素のうち少なくとも 2 種類の元素から構成される合金である。上記合金は、合金結晶が脆くミクロのクラックが入り易いこと、表面が保管中に酸化し易いことから、はんだの濡れ性が劣る。そのため、表面にニッケル等のメッキを被覆したりしているが、必ずしも良好なはんだ接合が得られず、はんだ層中にボイドと称する気泡の発生が見られる。このボイドは、上記合金の表面の汚れや酸化膜の影響と推測される。このため、合金表面の汚れや酸化膜を除去する方法が求められている。

【0004】本発明は上述の事実を鑑みてなされたもので、その目的とするところは、熱電変換素子の表面の汚

れや酸化膜を除去し、はんだ接合層中にボイドの発生が少なく、良好な熱電変換素子基板の接合方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項 1 に係る熱電変換素子基板の接合方法は、銅板に p 型の熱電変換素子が形成された基板と、銅板に n 型の熱電変換素子が形成された基板とを接合する方法であって、上記熱電変換素子の表面を減圧アルゴン中でイオンスパッタリングを施した後に、この熱電変換素子と、この熱電変換素子に対応する銅板とをはんだ接合することを特徴とする。これにより、アルゴンイオンでクリーニングされ、熱電変換素子の表面の汚れや酸化膜を除去するため、ボイドの発生が少ない。

【0006】本発明の請求項 2 に係る熱電変換素子基板の接合方法は、請求項 1 記載の熱電変換素子基板の接合方法において、減圧下で、上記イオンスパッタリングを施した熱電変換素子の表面にはんだ箔を置き、加熱溶融した後に、この熱電変換素子と銅板とをはんだ接合することを特徴とする。これにより、大気中に取り出さないうちに熱電変換素子の表面に予備のはんだ層を形成するので、汚れの付着や、酸化膜の発生を抑えることができる。

【0007】本発明の請求項 3 に係る熱電変換素子基板の接合方法は、請求項 1 記載の熱電変換素子基板の接合方法において、大気下で、上記イオンスパッタリングを施した熱電変換素子の表面にはんだ箔を置き、加熱溶融した熱電変換素子上のはんだにアルコールを滴下した後に、この熱電変換素子と銅板とをはんだ接合することを特徴とする。これにより、アルゴンイオンでクリーニングされた後に熱電変換素子の表面に生じる汚れや酸化膜をアルコールの還元作用で除去することができる。

【0008】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。

【0009】図 1 (a)、(b) は本発明に使用する熱電変換素子基板の接合前の状態を示す要部断面図であり、図 2 は熱電変換素子基板を接合した状態を示す要部断面図である。

【0010】本発明の対象となる熱電変換素子基板は、p 型または n 型の熱電変換素子 2 が形成された銅板 1、及び、絶縁性の基板 4 を備え、これら p 型と n 型の熱電変換素子 2 が交互に接続されるように接合し、熱電変換モジュールとして利用される。上記熱電変換モジュールは、2 枚の基板 4 の間に、p 型の熱電変換素子 2 と n 型の熱電変換素子 2 とを電極を介し交互に電気的直列に接続し、直流電圧を印加することによって、いわゆるベルチェ効果により、一方の基板 4 が発熱されると共に、他方の基板 4 が吸熱されるものである。

【0011】上記熱電変換素子基板を構成する銅板 1 は、熱電変換素子 2 に電流を流すための電極となるもの

である。上記熱電変換素子2の材料は、主成分の構成元素として、ビスマス(Bi)、テルル(Te)、セレン(Se)、またはアンチモン(Sb)元素のうち少なくとも2種類の元素から構成される合金である。上記合金としては、例えば、Bi-Te合金、Bi-Sb合金、Bi-Te-Sb合金、Bi-Te-Se合金、Bi-Te-Sb-Se合金等が挙げられる。上記基板4は熱伝導性の良好な絶縁性の基板であり、例えば、アルミナセラミックス基板等が挙げられる。

【0012】図1に示す如く、上記p型およびn型の熱電変換素子基板の接合に際しては、各熱電変換素子2、及び、銅板1の上を、ニッケル、アルミニウム、タングステン、モリブデン等の金属膜6で被覆することが好ましい。上記金属膜6の被覆は、電解メッキ、スパッタリング蒸着等で行えばよい。

【0013】本発明の特徴は、熱電変換素子基板をはんだ接合する前に、熱電変換素子2の表面5を減圧アルゴン中でイオンスパッタリングを施すことにある。減圧としては、 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa程度が適している。スパッタリングはアルゴンをイオン化し、熱電変換素子2に照射する。このアルゴンイオンで照射されると、熱電変換素子2の表面5の汚れや酸化膜が除去されるので、はんだ接合層3にボイドの発生が少なくなる。

【0014】次に、上記基板4、4どおしの接合について説明する。上記熱電変換素子2と、この熱電変換素子2と接合する銅板1上にはんだ箔を設置し、加熱により予備のはんだ層を形成する。第1の方法は、イオンスパッタリングを施した減圧下のままで、上記熱電変換素子2の表面5にはんだ箔を置き、加熱溶解して予備のはんだ層を形成する。これにより、大気中に取り出さないうちに熱電変換素子2の表面5に予備のはんだ層を形成するので、汚れの付着や、酸化膜の発生を抑えることができる。第2の方法は、イオンスパッタリングを施した後に大気中に取り出し、熱電変換素子2の表面5にはんだ箔を置き、加熱溶解する。この際、熱電変換素子上のはんだにアルコールを滴下する。上記アルコールとしては、例えばメタノール等が挙げられる。上記アルコールは蒸発しながら、はんだが広がる。このアルコールの還元作用で、アルゴンイオンでクリーニングされた後に熱電変換素子の表面に生じた汚れや酸化膜を除去する。なお、銅板1上は大気下で設置したはんだ箔を加熱して、予備のはんだ層を形成すればよい。

【0015】このようにして予備のはんだ層を形成した後に、上記熱電変換素子2を有する基板4aと、銅板1を有する基板4bをはんだを介して重ね合わせ、加熱し、はんだ接合する。上記加熱ははんだ接合温度である200℃程度としたリフロー炉を用いるとよい。上記重ね合わせ、はんだ接合することにより、p型とn型の熱電変換素子2が電氣的に直列接続となる。

【0016】上述の如く、減圧アルゴン中でイオンスパ

ッタリングを施すので、熱電変換素子2の表面5の汚れや酸化膜が除去されるため、はんだ接合層3にボイドの発生が少なくなる。その結果、熱電変換素子基板は良好なはんだ接合が達成される。

【0017】

【実施例】本発明を確認するため、評価用の熱電変換素子基板を作製し、はんだ接合層内のボイド発生状態を測定した。銅板にBi-Te合金(直径30mm)の熱電変換素子が形成された基板を用いた。各熱電変換素子、及び、銅板の上に電解メッキで厚み2μmのニッケルを被覆した。

【0018】(実施例1)ニッケルを被覆した熱電変換素子基板を 1×10^{-3} Paに減圧した容器に入れ、この容器に 1×10^{-2} Paとなるまでアルゴンガスを封入した。熱電変換素子をマイナス極、この熱電変換素子に対向する位置に設置したステンレス板をプラス極とした。1KVの電圧をかけ、アルゴンをイオン化し、熱電変換素子の表面にアルゴンイオンを3分間照射した。

【0019】次に、減圧下のままで、熱電変換素子基板をホットプレート上に置き、熱電変換素子、及び、銅板上に載せた20mm×20mmのはんだ箔(Sn95%-Ag5%融点220℃)を230℃に加熱し、予備はんだを行った。自然冷却した後に容器から取り出した。大気中で上記予備はんだ作業を行った銅板と熱電変換素子の面を合わせ、再度230℃に加熱し、銅板と熱電変換素子を接合した。

【0020】冷却後、この接合箇所を超音波探傷装置により、ボイド発生の割合を測定した。ボイドの発生は直径30mmの面積中で10%の箇所であった。

【0021】(実施例2)実施例1と同様にして熱電変換素子の表面にアルゴンイオンを3分間照射した。次に、容器から取り出し、大気中で、予備はんだを行うためにはんだ箔を熱電変換素子、及び、銅板の上に設置した。230℃に加熱し、熱電変換素子に設置したはんだ箔が溶解始めた際に、スポイトでメタノールを1滴/1秒の割合で滴下した。メタノールが蒸発しながら、はんだが広がっていくのが確認できた。自然冷却後、予備はんだ作業を行った銅板と熱電変換素子の面を合わせ、再度230℃に加熱し、銅板と熱電変換素子を接合した。

【0022】冷却後、実施例1と同様にしてこの接合箇所を超音波探傷装置により、ボイド発生の割合を測定した。ボイドの発生は直径30mmの面積中で15%の箇所であった。

【0023】(比較例1)減圧アルゴン中でイオンスパッタリングを行わなかった。また、予備はんだの際にアルコールの滴下は行わなかった。大気中で、予備はんだを行うためにはんだ箔を熱電変換素子、及び、銅板の上に設置し、230℃に加熱した。自然冷却後、予備はんだ作業を行った銅板と熱電変換素子の面を合わせ、再度230℃に加熱し、銅板と熱電変換素子を接合した。冷

却後、実施例1と同様にしてこの接合箇所を超音波探傷装置により、ボイド発生割合を測定した。ボイドの発生は直径30mmの面積中で45%の箇所であった。

【0024】

【発明の効果】本発明の請求項1に係る製造方法によると、減圧アルゴン中でイオンスパッタリングを施すので、熱電変換素子の表面の汚れや酸化膜が除去されるため、はんだ接合層にボイドの発生が少なくなる。本発明の製造方法を実施した熱電変換素子基板のはんだ接合は良好となる。

【0025】本発明の請求項2に係る製造方法によると、上記効果に加えて、特に、大気中に取り出さないうちに熱電変換素子の表面に予備のはんだ層を形成するので、汚れの付着や、酸化膜の発生を防止できるため、よりはんだ接合の効果が向上する。

【0026】本発明の請求項3に係る製造方法による *

*と、上記効果に加えて、特に、アルゴンイオンでクリーニングされた後に熱電変換素子の表面に生じる汚れや酸化膜をアルコールの還元作用で除去することができるため、よりはんだ接合の効果が向上する。また、大気中で予備はんだの作業をするので、作業が容易である。

【図面の簡単な説明】

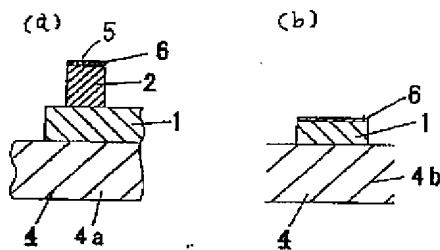
【図1】(a)、(b)は本発明に使用する熱電変換素子基板の接合前の状態を示す要部断面図である。

【図2】熱電変換素子基板を接合した状態を示す要部断面図である。

【符号の説明】

- 1 銅板
- 2 熱電変換素子
- 3 はんだ接合層
- 4, 4a, 4b 基板
- 5 表面

【図1】



【図2】

